durch die der Weinſteinſäure, daſſelbe zurückzuhalten, im Gleichgewicht gehalten wird. Auf dieſe Weiſe iſt es möglich, daß die Flüſſigkeit Brechſtein, ſchwefelſaures Kali und freie Schwefelſäure und freie Weinſteinſäure enthalten könne.

Der Cremor tartari des Handels enthält oft Kalk, und in dieſem Falle verbindet ſich die Schwefelſäure zum Theile mit demſelben, durch die freie Säure wird der entſtandene Gyps aber in Auflöſung gehalten und ſcheidet ſich erſt bei ſtärkerer Concentration der Salzlaugen aus. Da eine zu große Menge freier Säure der Kryſtalliſation des Brechweinſteins ſchaden könnte, ſo möchte es, nach Herrn Pitay, vortheilhaft ſeyn, die nach Abſonderung der erſteren Kryſtalliſationen übrig bleibenden Laugen durch Kalk zu ſättigen.

Die Abhandlung, in welcher Herr S. dieſen Gegenſtand behandelt, enthält noch manche für die Theorie der chemiſchen Verbindungen intereſſante Sachen. Die daraus in Bezug auf die Bereitung des Tart. stibiat. nach Philip's (ſ. auch die Pharmacop. Lond.) hier entnommenen Thatſachen ſind in deutlicher Uebereinſtimmung mit den oben angeführten Verſuchen von Geiger.

Arſenik.

Toxikologiſche Betrachtung.

Die zuverläſſige Entdeckung des Arſeniks in Vergiftungszufällen iſt ein Gegenſtand der höchſten Wichtigkeit, und

und alle dahin abzielende Verſuche und Entdeckungen verdienen die Aufmerkſamkeit der Pharmaceuten in hohem Grade. Auf eine ſehr ausführliche Weiſe iſt dieſer Gegenſtand in dem Werke über mediciniſche Jurisprudenz von Dr. Paris und Foublanque Vol. III., und in Orfila's und Buchner's toxikologiſchen Werken behandelt. Es iſt uns auch bekannt, daß Orfila vorſchlug, die organiſchen Flüſſigkeiten durch Chlor zu entfärben, eine Methode, die aber zu manchen Irrthümern Veranlaſſung geben kann. Ficinus gab deshalb eine andere in unſerem Archive früher mitgetheilte ſehr zweckmäßige Methode an, nämlich die Rückſtände nach Verdampfung der Flüſſigkeiten durch Verbrennen mit Salpeter zu behandeln, und ſo arſenikſaures Kali zu bilden, während die organiſchen färbenden Stoffe zerſtört werden. Dr. Paris gab einen ähnlichen Weg an, um die möglichen Irrthümer bei Anwendung des Verfahrens von Orfila zu umgehen. Er ſchlägt die verdächtigen Flüſſigkeiten mit einer Auflöſung von ſalpeterſauren Silber-Ammoniak nieder, und ſetzt den Niederſchlag der Wirkung des ſchwarzen Fluſſes in einer Glasröhre aus, wodurch der Arſenik im metalliſchen Zuſtande ſich ſublimirt.

Entdeckungsmethoden des Arſeniks in Vergiftungsfällen.

Bei Verſuchen über dieſen Gegenſtand fand nun Herr R. Phillip's (Annals of Philosoph. VII. 30.), daß zur Entfärbung der arſenikhaltigen organiſchen Flüſſigkeiten auch die Thierkohle vollkommen ausreiche. Die Phosphorſäure des ſchwarzen Elfenbeins wirkt in dieſem Zuſtande nicht

Phillips Verſuche.

auf

auf das Silbernitrat, welches man als Reagens anwendet; es entstehen allenfalls in dem damit digerirten Wasser durch das Silbersalz Spuren von Silberchlorid, weshalb es gut seyn mag, die Thierkohle erst durch destillirtes Wasser auszuwaschen. Die durch die Kohle so gereinigten Flüssigkeiten behandele man nun nach Ph. folgendermaßen mit Reagentien: Man bereite eine Auflösung von reinem Schwefelwasserstoffgase, und setze der hellen Auflösung etwas der verdächtigen Flüssigkeit hinzu. Enthält sie Arsenik, so wird eine gelbgefärbte Flüssigkeit entstehen, aus welcher nach einer Stunde ein gelber Niederschlag sich abscheiden wird. Das reine Schwefelwasserstoffgas ist jeder anderen gefärbten Verbindung desselben, als dem Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, vorzuziehen. Man macht ihm zwar den Einwurf, daß das Antimon sich hinsichtlich der Farbe gegen dasselbe dem Arsenik ähnlich verhalte; aber die Wirkung beider ist doch verschieden. Das Antimon wird unmittelbar und mit einer Orangefarbe niedergeschlagen, während das Arsenik erst nach einiger Zeit sich mit gelber Farbe abscheidet.

Prüfungen durch Reagentien, als

Schwefelwasserstoff,

schwefelsaures Kupfer.

Das schwefelsaure Kupfer läßt sich auf folgendem Wege sehr unzweideutig gebrauchen. Um gewiß zu seyn, daß dieses Reagens kein Eisenoxyd enthalte, welches zu Irrthümern führen könnte, da die Flüssigkeiten alkalisch gemacht werden müssen, indem ohne Zusatz eines Alkalis die arsenigte Säure auf das Reagens nicht wirkt; so setze man der Auflösung des Kupfersulfates erst einige Tropfen

einer

einer Löſung von baſiſchen kohlenſauren Kali hinzu, wodurch ein rein blauer Niederſchlag entſtehen wird bei Abweſenheit des Eiſens, und füge nun dieſem Gemiſche die auf Arſenik verdächtige Flüſſigkeit hinzu, wodurch die blaue Farbe des Niederſchlages ſogleich grün erſcheinen wird, wenn Arſenik vorhanden war. Das ſalpeterſaure Silber bietet in ſeiner Anwendung als Reagens zwar auch mögliche Irrthümer dar, doch iſt es ſehr gut, daſſelbe mit in Anwendung zu ziehen. Einer Auflöſung des geſchmolzenen oder kryſtalliſirten Nitrates ſetze man die verdächtige Flüſſigkeit hinzu und tröpfle nun eine Auflöſung von Kali oder Ammonium hinzu, wodurch ſogleich ein ſchöner gelber Niederſchlag entſtehen wird von arſenigtſaurem Silber, wenn Arſenik vorhanden war, welcher aber durch einen Ueberſchuß von Ammonium oder von Salpeterſäure ſich ſchnell wieder auflöſt, daher man beides vermeiden oder durch den einen Stoff die Wirkung des andern auf Arſenik wieder hervorbringen muß. Das Kali beſitzt nicht dieſen Nachtheil, das arſenigtſaure Silber wieder aufzulöſen. Das Silber bietet aber in ſofern Quellen zu Irrthümern dar, als alle thieriſchen Flüſſigkeiten ſalzſaure Salze enthalten. Wenn denenſelben alſo Arſenik beigemiſcht war, ſo muß der Silberniederſchlag neben dem arſenigtſauren Silber auch Silberchlorid enthalten. Es iſt deshalb nöthig, den Niederſchlag zu trocknen und dann dem Metalliſationsproceſſe zu unterwerfen. Auch die alkaliniſchen phosphorſauren Salze können zu

Zweifel führen, da auch ſie mit dem Silber, der arſenigten Säure gleiche, Niederſchläge hervorbringen. Wenn man aber nach Dr. Paris (a. a. O. Vol. II. pag 241.) folgendermaßen verfährt, ſo iſt der Erfolg dieſes Reagens ſicher. Nämlich man mache die Proben auf Schreibpapier ſtatt in Gläſer. „Man tröpfle demnach von der verdächtigen Flüſſigkeit auf ein Stück feines weißes Papier und ziehe damit einen breiten Strich auf daſſelbe, längs deſſelben fahre man mit einem Stückchen Höllenſtein einigemale hin und her; wenn nun ein gelber Strich dadurch entſteht, ſo kann dieſer ſowohl von der arſenigten Säure, als auch von einem alkaliniſchen Phosphate herrühren; aber durch die arſenigte Säure giebt es einen rauhen, geronnenen flockigen Strich, während das alkaliſche Phosphat einen homogenen und gleichförmigen hervorbringt. Ein noch größerer Unterſchied tritt aber nach einigen Minuten ein. Das phosphorſaure Gelb wird grün, immer dunkler und zuletzt ſchwarz, während das arſenikaliſche Gelb bleibt, oder doch erſt ſpäter braun wird. Bei dieſem Verſuch muß man aber das Sonnenlicht vermeiden, weil dadurch jene Farbenveränderungen zu raſch erfolgen.“ Auch nach dem von Smithſon angegebenen Verfahren (ſ. unſeren Jahresbericht von 1822) wird man mit dieſem Reagens gut zum Ziele gelangen.

Aber das Entſcheidendſte iſt und bleibt immer endlich die Metalliſation des Arſeniks. Sie iſt wo möglich mit der arſenigten Säure, wenn man ſich dieſelbe noch in

Reduction des Arſe-

Sub-

Substanz verschaffen kann, anzustellen; sonst muß man auch die durch die oben angegebenen Reagentien entstandene Niederschläge mit zu Hülfe nehmen. Dr. Paris hat auch dazu ein schönes Verfahren beschrieben in seinem Werke, a. a. O. II. p. 233. Man gebe eine Mischung von 1 Theil der verdächtigen Substanz in Pulver und 3 Th. schwarzen Fluß in eine dünne, an einem Ende zugeschmolzene, 8 Zoll lange und ½ Zoll breite Glasröhre, aber so, daß die Innenfläche vollkommen trocken und rein bleibt. Das zugeschmolzene Ende wird dann mit einer Mischung aus Bolus und Sand beschlagen und das offene Ende mit einem Papierstückchen verschlossen. Das beschlagene Ende wird nun eine Viertelstunde lang über rothglühende Kohlen erhitzt, wodurch sich der Arsenik, wenn die verdächtige Substanz solchen enthält, sublimiren und als ein glänzender metallischer Ueberzug den oberen Theil der Röhre bekleiden wird. Diese Methode der Reduction wird allerdings für die genaueste gehalten. Es ist aber dabei zu erinnern, daß Bostock behauptet, daß wenn weniger als ½ Gran Arsenik zur Reduction gebraucht wurden, er nicht sagen konnte, daß der metallische Anflug deutlich genug gewesen sey, und nach Dr. Black scheint selbst ein Gran die geringste Menge zu seyn, welche auf diesem Wege noch deutlich erkannt werden kann. Die Metallisation bleibt aber doch ohnstreitig in allen Fällen das beste Beweismittel, und Dr. Traill behauptet (Annals of Philosophy N. S. VII. 131.), daß die Meinun-

nits das sicherste Prüfungsmittel.

 gen

gen von Black und Bostock, daß Mengen unter ½ bis Gran nicht ſicher mehr durch die Reduction erkannt werden können, ungegründet ſeyn, indem er durch Reduction arſenigter Säure von Mengen, die noch unter ½ Gran waren, ſehr deutliche metalliſche Ueberzüge erhalten habe. Er nahm die Reduction zur Vermeidung beſchlagener Röhren in einer dünnen Glasröhre über einem Feuer, oder vor der Löthrohrflamme vor, und ſpäter nach Phillip's Vorſchlage über der Weingeiſtlampe. Sein ganzes Verfahren iſt folgendes. Man nehme eine dünne, 2½ Zoll lange und ohngefähr 0,4 Zoll weite, unten zugeſchmolzene Glasröhre. Um ihr oberes Ende ziehe man einen Kupferdrath und befeſtige ſie mittelſt deſſelben an einem bequemen Stativ, ſo daß ſie, ſich unter einem Winkel von 30 bis 40° mit ihrem verſchloſſenen Ende, welches die zu reducirende Miſchung enthält, der Weingeiſtflamme zuneigt. Als Reductionsmittel nehme man ſchwarzen Fluß, oder etwas baſiſches kohlenſaures Kali oder Natron mit Kohlenpulver vermiſcht. Das Reductionsmittel muß wenigſtens das Dreifache des Gewichts des Arſeniks betragen. Hat man eine nicht zu geringe Menge, ſo kann man das Ganze auf einer Glasplatte oder Papier mittelſt eines Meſſers miſchen; iſt dieſes aber nicht der Fall, ſo iſt vorſichtige Miſchung durch Reiben in einem Agatmörſer ſehr anzurathen; man kann indeß auch dieſes unterlaſſen, wenn man über der Miſchung in der Röhre noch eine kleine Kohlenlage giebt. Die

Wein-

Weingeiſtflamme wird bald das verſchloſſene Ende der Röhre bis zum dunklen Rothglühen erhitzen, und in weniger als zwei Minuten eine glänzende Metallrinde den oberen Theil der geneigten Röhre überziehen, ohngefähr einen halben Zoll oberhalb der Flamme. Auf dieſe Weiſe kann man $\frac{1}{8}$ und ſelbſt noch $\frac{1}{10}$ Gran arſenigter Säure deutlich reduciren. Der metalliſche Ueberzug, welchen $\frac{1}{10}$ Gran hervorbrachte, ließ ſich mit bloßen Augen noch gut erkennen, und noch mehr durch eine Loupe. Mittelſt eines Meſſers kann man von dem Metallüberzug bequem etwas aus der Röhre bringen, und wenn derſelbe in 6 Theile getheilt wurde, ſo daß jeder nur ohngefähr $\frac{1}{78}$ Gran des Metalls enthielt, gab jeder Theil beim Erhitzen noch einen deutlichen weißen Rauch und Knoblauchgeruch, und hielt man ein ſauberes Meſſer in den Dampf, ſo verdichtete ſich an demſelben ein Theil des weißen Pulvers. Die Wichtigkeit dieſer Sache hat mich vermocht, dieſen Gegenſtand hier nochmals etwas ausführlich zu berühren, obwohl ich bereits im VIIIten Bande dieſer Zeitſchrift die hier berührten Abhandlungen der Engländer mitgetheilt habe.

Krügers Verſuche über Arſenikoxydhydrat.

Um den in Handel ſtets mit Gyps und Schwerſpath vermiſchten gepulverten Arſenik zu vermeiden, bezieht Herr Hofapotheker Krüger in Roſtock nur die ganzen glaſigen Scherben dieſes Giftes. Dieſe bedeckten ſich bei ihrer Aufbewahrung im Keller immer ſehr bald mit dem bekannten undurchſichtigen weißen Ueberzuge, welches bei

Auf-

Aufbewahrung der rein glasigen Scherben in einem Glase nicht erfolgte. Klaproth schreibt diesen Ueberzug der Wirkung der Luft zu. Herr Krüger fand aber durch vergleichende Versuche, daß nicht diese, sondern das Wasser, oder die feuchte Luft diesen Ueberzug bewirkten und derselbe ein Arsenikoxydhydrat sey. Kastner vermuthet aber, daß der so angezogene Wassergehalt dem Arsenikoxyd nur Kraft seiner Adhäsion anhange, gleichsam wie das Zerknisterungswasser der Kochsalzkrystalle, weil Klaproth (Beiträge VI. 228.) keine Gewichtszunahme an sublimirten Arsenikoxyde bemerkte, als er dieses aus seiner siedend bereiteten Auflösung durch Auskrystallisiren wieder abschied. (Kastner's Archiv II. 473.)

Zink.

Zinkoxyd.

Ueber das Gelbwerden des Zinkoxydes durch Glühen.

Die Ursache des Gelbwerdens des Zinkoxydes unter den bekannten Umständen, worüber wir im vorigen Jahresberichte S. 75. mehrere Ansichten vorlegten, ist noch immer nicht entschieden. (S. auch Müller's Bemerkungen in VIII. S. 223. dieser Zeitschrift.) Herr Firnhaber glaubt, daß die Ursache dieser Färbung des geglühten Oxydes, aus dem kohlensauren Zinke dargestellt, wahrscheinlich in einer theilweisen Zersetzung der Kohlensäure liegen möge, und schlägt deshalb vor, das Zinkoxyd durch Auflösen des rei-